

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
«НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ПЕРСПЕКТИВНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ»

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

# ТРУДЫ

XXVII МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ  
«РАДИАЦИОННАЯ ФИЗИКА ТВЁРДОГО ТЕЛА»

(Севастополь, 10-15 июля 2017 г.)

под редакцией заслуженного деятеля науки РФ,  
д.ф.-м.н., проф. Бондаренко Г.Г.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЁНОК ZnO ВЧ МАГНЕТРОННЫМ  
РАСПЫЛЕНИЕМ ПРИ ИОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКЕАлалыкин А.С., Ветошкин В.М., Закирова Р.М., Крылов П.Н.,  
Федотова И.В., Юдинцева К.С.ФГБОУ ВО «УдГУ», 426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1,  
[ftt@udsu.ru](mailto:ftt@udsu.ru)

Прозрачные проводящие покрытия (ППП) представляют собой различные тонкоплёночные материалы (полупроводниковые оксиды металлов, полимеры, углеродные структуры), которые обладают высокой электропроводностью и хорошей оптической прозрачностью [1]. Наибольшее применение сегодня получили PPP на основе металлооксидов ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  и  $\text{CdO}$ ). Основная проблема в технологии получения прозрачных проводящих плёнок заключается в необходимости сочетания двух противоречивых свойств: прозрачности, присущей диэлектрикам и широкозонным полупроводникам, и электропроводности, которая характерна для сильно поглощающих свет металлов. Одним из методов получения оксидных плёнок является реактивное магнетронное (на постоянном токе и ВЧ) напыление [2]. Известно влияние низкоэнергетического ионного облучения на состав и свойства поверхностных слоёв оксидов металлов [3].

Подавая смещение на подложку при магнетронном напылении (в этом случае реализуется напыление с ионным ассистированием) получают более плотные плёнки с улучшенными электрофизическими характеристиками [4]. При таком методе напыления процесс осаждения происходит с одновременной ионной обработкой. При разнесении во времени и пространстве магнетронного напыления и ионно-лучевой обработки значительно расширяются возможности модификации тонких плёнок. Чередующиеся процессы магнетронного напыления и ионно-лучевой обработки при подборе технологических параметров, при которых длина пробега ионов будет сравнима с толщиной напылённого за один проход слоя, позволит наносить плёнки микронных толщин, равномерно модифицированных по глубине. Промышленных и лабораторных установок, в которых реализован метод магнетронного напыления с чередующейся ионно-лучевой обработки, нами не обнаружено. В работе разработан метод, который позволяет реализовать данный подход при получении прозрачных проводящих покрытий на глубоко модернизированной установке УРМ 3.279.029[5-6].

Целью настоящей работы является разработка метода модификации

свойств ППП плёнок ионно-лучевой обработкой в процессе реактивного ВЧ магнетронного напыления, получение и исследование прозрачных проводящих плёнок ZnO.

Оксид цинка является одним из наиболее перспективных материалов ППП. Это прямозонный полупроводник n-типа, ширина запрещённой зоны при 300 К составляет  $\sim 3.3$  эВ [7]. ZnO в нормальных условиях имеет гексагональную структуру типа вюрцит, в которой и цинк, и кислород находятся в тетраэдрической координации [8]. Для такой структуры характерны сравнительно большие пустоты, где могут располагаться междоузельные атомы и ионы. Недопированный ZnO является полупроводником n-типа из-за отклонения от стехиометрии, обусловленного собственными точечными дефектами. К собственным дефектам относятся дефекты кристаллической решетки, в которой участвуют только её составные компоненты (вакансии, дефекты внедрения, замещения и антиструктурные дефекты).

Плёнки оксида цинка получали ВЧ магнетронным распылением мишени ZnO на модернизированной установке УРМ 3.279.029. Давление в камере в процессе нанесения плёнок поддерживали  $3.5 \cdot 10^{-1}$  Па в среде Ar и N<sub>2</sub> (9%) при ВЧ мощности разряда 300 Вт. Напуск рабочей смеси производили через ионный источник Радиал М-100. Плёнки наносили на стеклянные подложки, температура которых поддерживалась 300°C. Во время процесса распыления подложки поочерёдно проходили области распыления и ионного источника. Ток ионного источника составлял 30, 40, 50, 60 и 70 мА.

Толщину плёнок измеряли с помощью интерферометра МИИ-4. Для уточнения толщины использовали конвертный метод [9], спектры пропускания и отражения снимали с помощью СФ-56 в интервале длин волн 300-1100 нм. Величину электросопротивления определяли двухзондовым методом.

Кристаллическую структуру тонких плёнок оксида цинка исследовали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в Fe-K <sub>$\alpha$</sub>  излучении в диапазоне брэгговских углов  $2\theta$  от 20 до 105° с шагом  $\Delta 2\theta = 0.1^\circ$  и временем набора импульсов в точке 30 с. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) оценивали по формуле Селякова-Шеррера [10].

Толщина плёнок ZnO, полученных ВЧ магнетронным распылением с ионно-лучевой обработкой, уменьшается с ростом тока ионного источника (рис. 1).

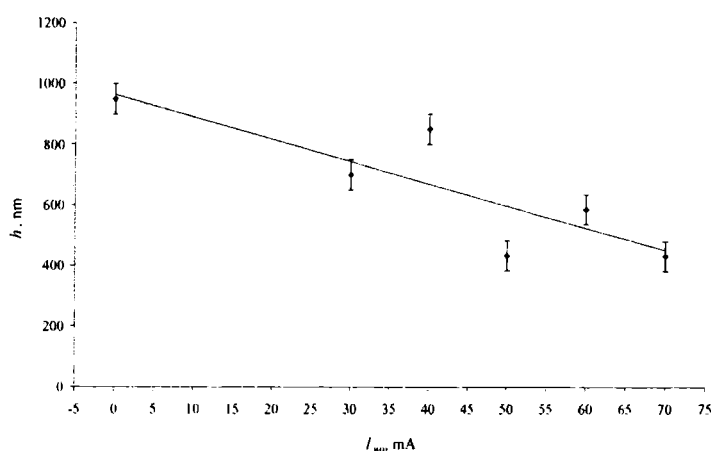


Рис. 1. Влияние тока ионного источника на толщину плёнок

Увеличение тока ионного источника приводит к усилению процесса травления растущей плёнки, что и вызывает уменьшение скорости нанесения плёнок.

Удельное сопротивление плёнок оксида цинка (рис. 2) уменьшается от 52.2 Ом·см (без ионной обработки) до 0.3 Ом·см (ток ионного источника 70 мА).

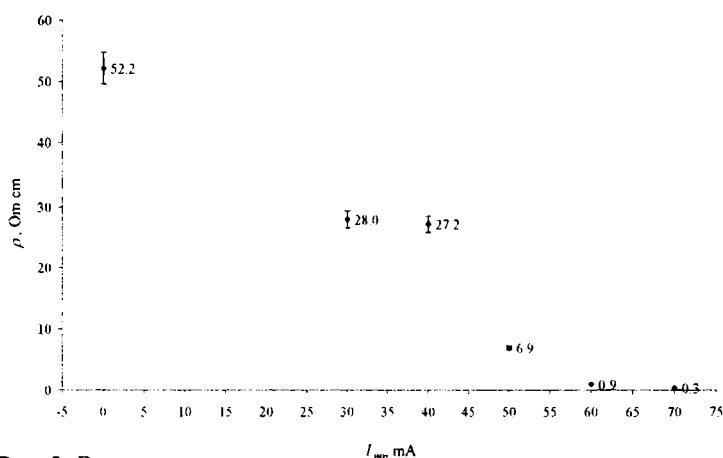


Рис. 2. Влияние тока ионного источника на удельное сопротивление плёнок ZnO

Сложный характер изменения электрических свойств, обычно наблюдаемый в поликристаллических плёнках, в значительной степени определяется микроструктурой поликристаллического материала, где сказывается не только дефектная проводимость зёрен, но и наличие границ, характеризующихся определённой плотностью поверхностных состояний, и запорного (обеднённого) слоя с пониженной концентрацией основных носителей заряда [11]. Вследствие этого, понимание явлений, происходящих на границах и внутри зёрен, является ключевым моментом при получении электропроводящих керамик ZnO с заданными свойствами. Электросопротивление монокристаллического ZnO при комнатной температуре находится в широком диапазоне ~1-

400 Ом·см и чувствительно к содержанию примесей. Основные дефекты в ZnO – вакансии кислорода и междоузельные атомы цинка, являющиеся донорными центрами. При ионно-лучевой обработке происходит селективное удаление кислорода [3], что и определяет значительное уменьшение удельного сопротивления.

Пропускание полученных плёнок ZnO в диапазоне 500 – 1100 нм составило 75-85% (рис. 3). Ионная обработка в процессе осаждения не влияет на прозрачность получаемых плёнок оксида цинка в области слабого поглощения. Край полосы поглощения для всех плёнок находится в области 360-390 нм. С увеличением тока ионного источника край поглощения смещается в коротковолновую область (рис. 4). Ширина запрещенной зоны определялась по краю собственного поглощения плёнок оксида цинка [12, 13]. Установлено, что ширина запрещённой зоны изменялась от 3.13 эВ (без ионно-лучевой обработки) до 3.22 эВ (ток ионного источника 70 мА).

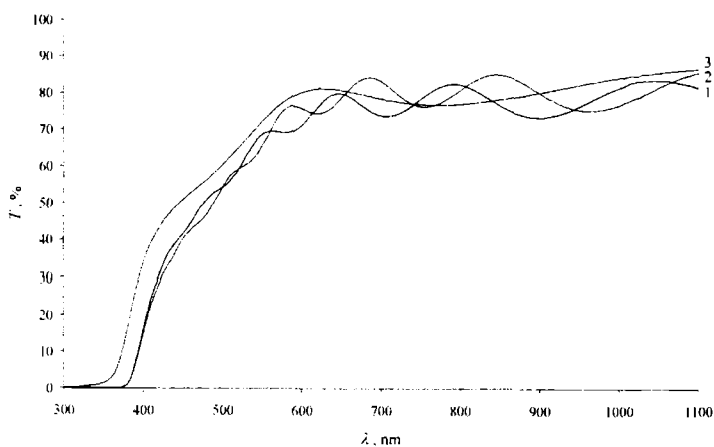


Рис. 3. Спектры пропускания плёнок ZnO:  
1 - без ионной обработки, 2 – ток 40 мА, 3 – ток 70 мА

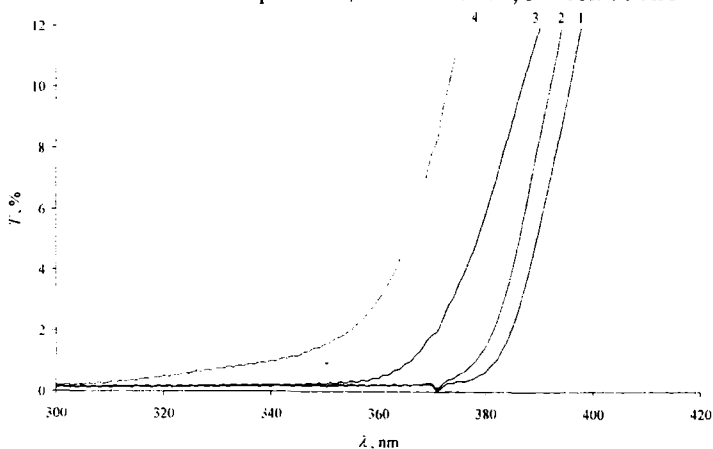


Рис. 4. Изменение края поглощения плёнок ZnO:  
1 - без ионной обработки, 2 – ток 30 мА, 3 – ток 60 мА, 4 – ток 70 мА

Показатель преломления плёнок оксида цинка (рис. 5), полученных

с ионно-лучевой обработкой, увеличивается от 1.89 (без ионно-лучевой обработки) до 1.98 (ток ионного источника 70 мА). В работе [12] показано, что плёнки с составом, близким к стехиометрическому, имели более низкий показатель преломления, а увеличение запрещённой зоны при увеличении концентрации кислорода в процессе нанесения авторы связали с увеличением концентрации носителей заряда и сдвигом Бурштейна–Мосса.

Для характеристики плёнок часто используют термин коэффициент упаковки (коэффициент заполнения) или иначе относительная плотность. Относительная плотность  $\rho$  определяется отношением плотности плёнки  $\rho_f$  к плотности массивного образца  $\rho_m$ , при этом относительная плотность и показатель преломления связаны соотношением [14]:

$$\rho = \frac{\rho_f}{\rho_m} = \frac{n_f^2 - 1}{n_f^2 + 2} \frac{n_m^2 + 2}{n_m^2 - 1},$$

где  $n_f$  и  $n_m=2.01$  – показатели преломления плёнки и массивного ZnO.

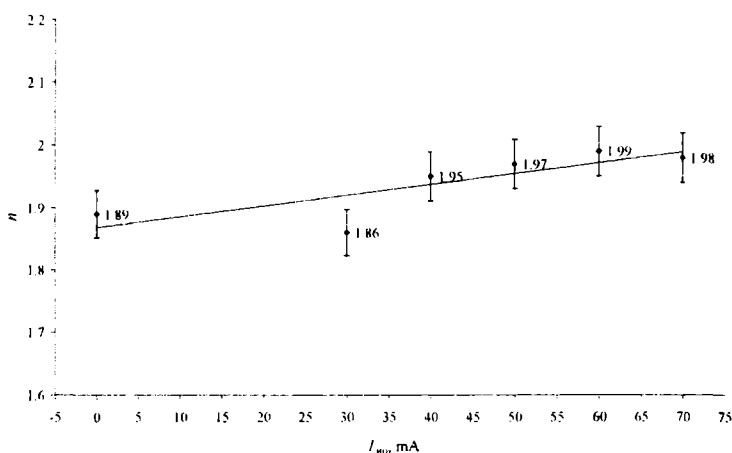


Рис. 5. Изменение показателя преломления плёнок ZnO в зависимости от тока ионного источника

Относительная плотность полученных плёнок оксида цинка увеличивается от 0.91 (без ионно-лучевой обработки) до 0.98 (ток ионного источника 70 мА), что свидетельствует об уплотнении плёнок оксида цинка при использовании ионно-лучевой обработки в процессе осаждения.

Рентгенодифракционные исследования показали, что плёнки оксида цинка, полученные без ионно-лучевой обработки, являются поликристаллическими. Размеры ОКР, рассчитанные по дифракционному отражению (0002), составили 12 нм.

Ионно-лучевая обработка в процессе осаждения приводит к текстурированию плёнок оксида цинка (ориентирование кристаллитов по

<0001>). Наиболее текстурированными являются плёнки оксида цинка, полученные при токе ионного источника 50 мА. Размеры ОКР оксида цинка при всех режимах ионной обработки уменьшаются до  $7 \pm 2$  нм.

Параметры решётки с оксида цинка, определенные по отражениям (0002) и (0004), больше табличного значения параметра решётки с оксида цинка. В [15] отмечено, что подобное изменение параметров решётки плёнок оксида цинка ZnO объясняется созданием сильно неравновесной концентрации междоузельных атомов Zn как одного из основных типов собственных дефектов в ZnO.

Сопутствующая ионно-лучевая обработка при магнетронном напылении ZnO приводит к уменьшению скорости роста плёнок, удельного сопротивления и размеров ОКР, изменению ширины запрещённой зоны. Показатель преломления с увеличением тока ионной обработки увеличивается, что свидетельствует об увеличении относительной плотности плёнок.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кондрашин В.И., Рыбакова Н.О., Ракша С.В., Шамин А.А., Николаев К.О. Молодой ученый. 2015. № 13. с. 128-132.
2. Данилин Б.С., Сырчин В.К. *Магнетронные распылительные системы*. М.: Радио и связь. 1982. с.72.
3. Ветошкин В.М., Крылов П.Н. Вестник Нижегородского университета, серия «Физика твердого тела». 1998. №.2. с.86-90.
4. Gonzalez-Elipse A.R., Yubero F., Sanz J.M. *Low Energy Ion Assisted Film Growth*. London. Imperial College Press. 2003.
5. Установка ионного травления UPM 3.279.029. Техническое описание.
6. Ветошкин В.М., Закирова Р.М., Крылов П.Н., Суворов И.А. ВТТ. 2011. Т. 21. № 1. С. 57-59.
7. Погребняк А.Д., Мухаммед А.К.М., Иващенко М.Н., Опанасюк Н.Н., Суджанская И.В. ФИП. 2012. т. 10. № 2. в. 10. No. 2 с. 177-182.
8. Кофстад П. *Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов*. М.: Мир. 1975. 396 с.
9. Брус В.В., Ковалюк Э.Д., Марьянчук П.Д. ЖТФ. 2012, т. 82, вып. 8, с. 110-113.
10. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия*. М.: Металлургия. 1982. 632 с.
11. Крёгер Ф. *Химия несовершенных кристаллов*. М: Мир. 1969. 655 с.

12. Достанко А.П., Агеев О.А., Голосов Д.А., Завадский С.М., Замбург Е.Г., Вакулов Д.Е., Вакулов З.Е. ФТП. 2014. т. 48. вып. 9. с. 1274-1279.
13. Садовников С.И., Кожевникова Н.С., Ремпель А.А. ФТП. 2010. т. 44. вып. 10. с. 1394-1400.
14. *Физика тонких плёнок*. Под общей ред. Хасса Г., Франкомба М. и Гофмана Р. М.: Мир. 1978. т.VIII. 320 с.
15. Белянин А.Ф., Кривчинко В.А., Лопаев Д.В., Павлушкин Л.В., Пашенко П.В., Пирогов В.Г., Поляков С.Н., Суетин Н.В., Сушенцов Н.И. Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2006. № 6. с. 48-55.